

## 明 細 書

イオン性液体、その製造法、それを含む二重層キャパシタおよびリチウム電池

## 技術分野

[0001] 本発明は、イオン性液体に関し、詳しくは低粘度及び低融点かつ高い導電性と電気化学安定性を有するイオン性液体に関する。また、本発明はイオン性液体の製造法、イオン性液体を含むリチウム電池（例えばリチウムイオン電池、リチウム一次電池、リチウム二次電池、特にリチウム二次電池）及び電気二重層キャパシタに関する。

## 背景技術

[0002] イオン性液体は、リチウム二次電池、太陽電池、アクチュエータ及び電気二重層キャパシタなどの各種電気化学デバイス用の電解質、反応媒体、有機合成の触媒としての応用可能性のためにここ数年特別な注目を集めてきた。従来の有機液体電解質と比較して、イオン性液体の電解質としての主な利点は、不燃性、不揮発性及び高い熱安定性である。現在までに報告されているほとんどのイオン性液体において、イオン性液体のアニオンとしては、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド( $[(CF_3SO_2)_2N]$ )とテトラフルオロボレート( $BF_4^-$ )がその高い電気化学的安定性及び熱安定性のために注目されている（特許文献1, 2）。

[0003] しかしながら、これらのアニオンを含むイオン性液体は、特に低温での低い導電性などの問題があった。

[0004] さらに、特許文献3は、ホウ素化合物を開示しているが、例えば実施例で製造されているトリエチルメチルアンモニウム $CF_3BF_3$ は、融点が181℃と高く、イオン性液体ではない。

[0005] さらに、特許文献4は、実施例1において、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムの $BF_3CF_3$ 塩を開示している。

特許文献1: 特開2002-099001

特許文献2: 特開2003-331918

特許文献3: 特開2002-63934

特許文献4:特開2004-123631

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、アニオン成分およびカチオン成分を改良することで、低粘度及び低融点かつ高い導電性を有するイオン性液体を提供することを目的とする。

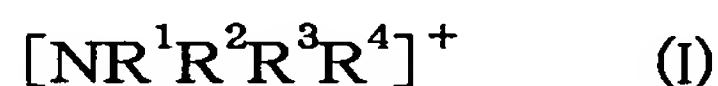
[0007] また、本発明は、該イオン性液体を含む電気二重層キャパシタ及びリチウム電池、特にリチウム二次電池に関する。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題に鑑み検討を重ねた結果、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、 $n$ は1、2、3または4を示す) で表される少なくとも1種のアニオンあるいは該アニオンと特定の脂肪族またはヘテロ環式アンモニウム系カチオンを含む塩類を用いてイオン性液体を製造することで、低粘度、低融点かつ低温での高い導電性を有するイオン性液体が得られることを見出した。

[0009] 本発明は、以下のイオン性液体及びその製造法並びにこれを用いた電気二重層キャパシタ及びリチウム電池を提供するものである。

1.  $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、 $n$ は1、2、3または4を示す) で表される少なくとも1種のアニオンと、一般式(I)



[式中、 $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^4$ は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、ポリエーテル基またはアルコキシアルキル基を示し、或いは、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成してもよい。

[0010] 但し、 $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^4$ は、以下(i)〜(iii)の条件を満たすものとする:

(i)  $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成する場合、 $\text{R}^3$ 又は $\text{R}^4$ のいずれかはアルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である;

(ii)  $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^2$ がピロリジン、ピペリジン環及びモルホリン環をいずれも形成しない場合、 $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^4$ の少なくとも1つはアルコキシ基、ポリエーテル基またはアルコキシアルキル基である;

(iii)  $R^1$ — $R^3$ が同一または異なってメチルもしくはエチルの場合、 $R^4$ は炭素数3〜10の直鎖又は分枝を有するアルキル基である。]

で表される少なくとも1種の有機アンモニウムイオンからなるイオン性液体。

2. アニオンが $[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]^-$ 、 $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ および $[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]^-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である項1に記載のイオン性液体。

3.  $R^1$ — $R^3$ が同一又は異なってアルキル基を示し、 $R^4$ がアルコキシアルキル基を示す、項1に記載のイオン性液体。

4.  $R^1$ 及び $R^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成し、 $R^3$ 又は $R^4$ がメチル又はエチルであり、 $R^4$ はアルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である、項1に記載のイオン性液体。

5.  $R^1$ 及び $R^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成し、 $R^3$ がメチルであり、 $R^4$ がアルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である、項1に記載のイオン性液体。

6.  $R^1$ 及び $R^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン環を形成し、 $R^3$ がメチルであり、 $R^4$ がアルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である、項1に記載のイオン性液体。

7. 項1に記載のイオン性液体を含む電気二重層キャパシタ。

8. 項1に記載のイオン性液体を含む、リチウム電池。

9.  $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、 $n$ は1、2、3または4を示す) で表される少なくとも1種のアニオンをアニオン成分として含む化合物と下記式(I)



[式中、 $R^1$ — $R^4$ は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、ポリエーテル基またはアルコキシアルキル基を示し、或いは、 $R^1$ 及び $R^2$ は窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成してもよい。

[0011] 但し、 $R^1$ — $R^4$ は、以下(i)〜(iii)の条件を満たすものとする:

(i)  $R^1$ 及び $R^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成する場合、 $R^3$ 又は $R^4$ のいずれかはアルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である;

(ii)  $R^1-R^2$ がピロリジン、ピペリジン環及びモルホリン環をいずれも形成しない場合、 $R^1-R^4$ の少なくとも1つはアルコキシ基、ポリエーテル基またはアルコシアルキル基である;

(iii)  $R^1-R^3$ が同一または異なってメチルもしくはエチルの場合、 $R^4$ は炭素数3-10の直鎖又は分枝を有するアルキル基である。]

で表される少なくとも1種の有機アンモニウムイオンをカチオン成分として含む化合物を混合することを特徴とするイオン性液体の製造法。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、粘度及び融点の低いイオン性液体が得られる。

[0013] 本発明のイオン性液体は、リチウム電池及び電気二重層キャパシタに使用するのに特に好適である。また、該イオン性液体は太陽電池、電気化学センサーデバイス、電気化学表示素子(エレクトロクロミック)等にも有用である。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]第1スキャンにおけるグラッシーカーボン電極(表面積 $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ )上でのイオン性液体の直線掃引ボルタングラムである。スキャン速度: $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; 対極:Ptワイヤ; 参照電極には、先端をガラスフィルターで仕切ったガラス管中に15 mM のヨウ素ならびに 60 mM のテトラプロピルアンモニウムヨウ化物を溶解させたEMI-TFSIイオン性液体を入れ、白金線を浸漬させたものを用い、電位(V)は各イオン性液体中にフェロセンを溶解させた際に観測されるフェロセン( $\text{Fc}$ )/フェロセニウム( $\text{Fc}^+$ )レドックスカップルの参加還元電位をイオン性液体に依存しない電位基準として用いた。

[図2]直線掃引ボルタンメトリー(linear sweep voltammetry)の結果を示す。

### 発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明で使用するイオン性液体の融点は、通常 $150^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $80^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $60^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $40^\circ\text{C}$ 以下、特に $25^\circ\text{C}$ 以下である。例えば燃料電池に使用する場合には $150^\circ\text{C}$ 以下のイオン性液体を広く使用することができる。一方、太陽電池、リチウム電池、キャパシタなどのエネルギーデバイス、エレクトロクロミックデバイス、電気化学センサーなどの電気化学デバイスではイオン性液体の融点は室温( $25^\circ\text{C}$ )以下が好ましく、特に $0^\circ\text{C}$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0016] 本発明は、イオン性液体のアニオン成分として $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ 、 $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ 、 $[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]^-$  (即ち $[\text{BF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)]^-$ と $[\text{BF}_3(\text{i-C}_3\text{F}_7)]^-$ ) 及び $[\text{BF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)]^-$  (即ち $[\text{BF}_3(\text{n-C}_4\text{F}_9)]^-$ 、 $[\text{BF}_3(\text{i-C}_4\text{F}_9)]^-$ 、 $[\text{BF}_3(\text{sec-C}_4\text{F}_9)]^-$  及び $[\text{BF}_3(\text{tert-C}_4\text{F}_9)]^-$ ) からなる群から選ばれる少なくとも1種、好ましくは $[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]^-$ 、 $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$  および $[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]^-$  (即ち $[\text{BF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)]^-$  と $[\text{BF}_3(\text{i-C}_3\text{F}_7)]^-$ ) からなる群から選ばれる少なくとも1種、より好ましくは $[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]^-$  および／または $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$  を使用する。該アニオンは公知化合物であり、例えばG. A. Molander, B. J. Hoag, Organometallics, 2003, 22, 3313; Zhi-Bin Zhou, Masayuki Takeda, Makoto Ue, J. Fluorine. Chem., 123 (2003) 127. に記載されている。本発明のイオン性液体は、1種のアニオン成分からなるものであってもよく、2種以上のアニオン成分を使用し、融点をさらに下げることが可能である。

[0017] イオン性液体を製造する場合、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、nは1、2、3または4を示す) で表される少なくとも1種のアニオンとアルカリ金属イオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  など)、アルカリ土類金属イオン( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  など)、 $\text{H}^+$ ,  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  などのカチオン成分との塩を有機アンモニウム化合物と混合し、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、nは1、2、3または4を示す) または $[\text{BF}_3(\text{CF}=\text{CF}_2)]^-$  と有機アンモニウムイオンからなるイオン性液体を分離することにより製造できる。例えば、イオン交換樹脂を通すことにより得られる $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^- \text{H}^+$  (式中、nは1、2、3または4を示す) の塩と、(有機アンモニウム) $^+(\text{OH})^-$  の塩を混合し、水を除くことにより、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、nは1、2、3または4を示す) と有機アンモニウムイオンからなるイオン性液体を好ましく得ることができる。イオン性液体を得るための塩交換反応は、所望の溶融塩が抽出可能である場合には、溶媒抽出法により行うことができる。

[0018] 有機アンモニウムイオンは、1種のみを使用してもよいが、2種以上の有機アンモニウムイオンを組み合わせることで、さらにイオン性液体の融点を低下させ、さらに粘度を下げることも可能である。

[0019] また、イオン性液体のアニオンとしては、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、nは1、2、3または4を示す) からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用するが、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、nは1、2、3または4を示す) からなる群から選ばれる少なくとも1種が主成分であり、得られた塩がイオン性液体である限り、他のアニオンを配合することもできる。



有機アンモニウム化合物としては、有機アンモニウムカチオンと、水酸イオン(OH<sup>-</sup>)、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオンなどからなる塩が例示される。

- [0020] イオン性液体を製造する場合、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、nは1, 2, 3または4を示す) からなる群から選ばれる少なくとも1種で表される少なくとも1種のアニオン(例えば銀塩、カルシウム塩、バリウム塩の塩)と有機オニウムイオン(例えばハロゲン化物塩、硫酸塩)の各カウンターイオンによりハロゲン化銀、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの難溶性塩を形成させて除去するようにしてもよい。
- [0021] 或いは、(一般式(I)の有機アンモニウム)<sup>+</sup>(OH)<sup>-</sup>と $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^- \text{H}^+$  (式中、nは1, 2, 3または4を示す)からなる群から選ばれる少なくとも1種を混合し、イオン性液体としてもよい。
- [0022] アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシルなどの炭素数1〜20、好ましくは1〜10、より好ましくは1〜6、特に1〜3の直鎖又は分枝を有するアルキル基が挙げられる。
- [0023] フルオロアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の少なくとも1つがフッ素原子で置換された炭素数1〜20、好ましくは1〜10、より好ましくは1〜6、特に1〜3のポリフルオロアルキル基及びパーフルオロアルキル基が挙げられる。
- [0024] アルコキシ基としては(O-上記アルキル)構造を有する炭素数1〜20、好ましくは1〜10、より好ましくは1〜6、特に1〜3の直鎖又は分枝を有するアルコキシ基が挙げられる。
- [0025] アルコキシアルキル基のアルコキシ基及びアルキル基は前記と同様であり、直鎖又は分枝を有する炭素数1〜20、好ましくは1〜10、より好ましくは1〜6、特に1〜3の直鎖又は分枝を有するアルコキシ基で置換された直鎖又は分枝を有する炭素数1〜20、好ましくは1〜10、より好ましくは1〜6、特に1〜3のアルキル基が挙げられ、特に好ましくは(C<sub>1-3</sub>アルキレン)-O-(C<sub>1-3</sub>アルキル)が挙げられ、特にメキシメチル基(CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)、メキシエチル基(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)、エキシメチル基(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、

エトキシエチル基( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )、メキシプロピル基( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )、エトキシプロピル基( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )、プロポキシメチル基( $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ )、プロポキシエチル基( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ )、イソプロポキシメチル基( $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ )、イソプロポキシエチル基( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ )が例示され、最も好ましくはメキシメチル基( $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )、メキシエチル基( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )、エトキシメチル基( $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )、エトキシエチル基( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )が例示される。

- [0026] ポリエーテル基としては、 $-(\text{CH}_2)_{n1}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n2}-\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキル)、 $-(\text{CH}_2)_{n1}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n2}-\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキル)、または、 $-(\text{CH}_2)_{n1}-\text{O}-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{n2}-\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキル)で表される基が挙げられ、 $n1$ は1〜4の整数、 $n2$ は1〜4の整数、 $\text{C}_1-\text{C}_4$ アルキルとしては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $\text{sec}$ -ブチル、 $\text{tert}$ -ブチルが例示される。

前記アルキル基、アルケニル基の任意の位置のC-C単結合の間に-O-、-COO-、-CO-、を1個または複数個介在させて、エーテル、エステルまたはケトン構造としてもよい。

- [0027] ピロリジン環、ピペリジン環またはモルホリン環に結合する炭素数3以上のアルキル基としては、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $\text{sec}$ -ブチル、イソブチル、 $t$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシルなどの炭素数3〜20、好ましくは3〜10、より好ましくは3〜7の直鎖又は分枝を有するアルキル基が挙げられる。

- [0028]  $\text{R}^4$ で表される $\text{C}_{3-10}$ アルキル基としては、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $\text{sec}$ -ブチル、イソブチル、 $t$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシルなどの炭素数3〜10、より好ましくは4〜8、さらに好ましくは4〜6の直鎖又は分枝を有するアルキル基が挙げられる。

- [0029]  $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は、これらが結合している窒素原子と一緒になってピロリジニウム、ピペリジニウム、またはモルホリニウムを形成してもよい。

- [0030]  $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^3$ が同一または異なってメチルもしくはエチルであり、 $\text{R}^4$ が炭素数3〜10の直

鎖又は分枝を有するアルキル基である好ましいアンモニウムとしては、メチルジエチル(n-, i-, sec-またはtert-)ブチルアンモニウム(N1224)、ジメチルエチル(n-, i-, sec-またはtert-)ブチルアンモニウム(N1124)、トリメチル(n-, i-, sec-またはtert-)ブチルアンモニウム(N1114)、トリエチル(n-, i-, sec-またはtert-)ブチルアンモニウム(N2224)、メチルジエチルヘキシルアンモニウム(N1226)、ジメチルエチルヘキシルアンモニウム(N1126)、トリメチルヘキシルアンモニウム(N1116)、トリエチルヘキシルアンモニウム(N2226)が例示される。

[0031] 本発明で特に好適に使用できる有機アンモニウムイオンを以下に例示する:

[0032] [表1]

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
同一または異なってメチルまたはエチル			C <sub>3~10</sub> アルキル
アルキル	アルキル	アルキル	アルコキシアリル
アルキル	アルキル	アルキル	ポリエーテル
ピロリジン環		アルキル	アルコキシアリル
ピロリジン環		アルキル	炭素数3以上のアルキル
ピロリジン環		アルキル	ポリエーテル
ピペリジン環		アルキル	アルコキシアリル
ピペリジン環		アルキル	炭素数3以上のアルキル
ピペリジン環		アルキル	ポリエーテル
モルホリン環		アルキル	アルコキシアリル
モルホリン環		アルキル	炭素数3以上のアルキル
モルホリン環		アルキル	ポリエーテル

[0033] で表される窒素原子が低級アルキル基で置換された

本発明の特に好ましいカチオンを以下に示す:

(1) R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は同一または異なってメチルまたはエチルであり、R<sup>4</sup>はC<sub>3~10</sub>アルキルである;

(2) R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は同一または異なってC<sub>1~4</sub>アルキル基であり、R<sup>4</sup>は(C<sub>1~3</sub>アルキレン)-O-(C<sub>1~3</sub>アルキル)である;

(3) R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成し; R<sup>3</sup>はメチルまたはエチルであり; R<sup>4</sup>はC<sub>1~3</sub>アルコキシC<sub>1~3</sub>アルキルである;

(4) R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を



形成し: $R^3$ はメチルまたはエチルであり; $R^4$ は $C_{3-8}$  アルキルである;

本発明のイオン性液体は、リチウム塩などの電解質の溶解性が高く、しかも不燃性、低粘性であり、リチウム二次電池などのリチウム電池や電気二重層キャパシタ、太陽電池、電気化学センサーデバイス、電気化学表示素子(エレクトロクロミック)等において、電解液の溶媒として好適に使用することができる。

## 実施例

[0034] 以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明する。

### 参考例1:アニオンの合成

$K[CF_3BF_3]$ を文献(G. A. Molander, B. J. Hoag, Organometallics, 2003, 22, 3313)に記載のように調製し、文献(S. Mori, K. Ida, and M. Ue, US Pat. 4 892 944 (1990).)に記載のように $K[CF_3BF_3]$ をカチオン交換処理し、 $H_{solv}[CF_3BF_3]$ 水溶液を得た。

[0035]  $K[C_2F_5BF_3]$ 、 $K[n-C_3F_7BF_3]$ 、 $K[n-C_4F_9BF_3]$ 、を文献(Zhi-Bin Zhou, Masayuki Takeda, Makoto Ue, J. Fluorine. Chem., 123 (2003) 127.)に記載のように調製し、文献(S. Mori, K. Ida, and M. Ue, US Pat. 4 892 944 (1990).)に記載のように $K[C_2F_5BF_3]$ 、 $K[n-C_3F_7BF_3]$ 、 $K[n-C_4F_9BF_3]$ をカチオン交換処理し、各々 $H_{solv}[n-C_2F_5BF_3]$ 、 $H_{solv}[n-C_3F_7BF_3]$ 、 $H_{solv}[n-C_4F_9BF_3]$ の水溶液を得た。

### 参考例2:カチオンの合成

(1)ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムクロライド( $C3:N_{102122}^+Cl^-$ )の合成

原料として等モル量のアミン(diethylmethylaniline)とハロゲン置換エーテル化合物(methoxyethylchloride)をアセトニトリル中で混合し、オートクレーブにてマイルドな条件で加温し12時間から72時間反応させる。反応後、生成する4級アンモニウム塩を適当な溶媒にて再結晶を行い、NMRにてジメチルエチルメトキシエチルアンモニウムクロライド( $N_{102122}^+Cl^-$ )の生成を確認した。

[0036] ここで得られたハロゲン化物を、アニオン交換樹脂にて水酸化物( $(N_{102122}^+OH^-)$ )に転換した。

(2)トリメチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド( $C1:N_{102111}^+Br^-$ );

ジメチルエチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド( $C2:N_{102112}^+Br^-$ );及び

トリエチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド( $C4:N_{102222}^+Br^-$ )の合成

原料として等モル量のアミン(トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン又はトリエチルアミン)と $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ を無水アセトン中で混合し、オートクレーブにてマイルドな条件で加温し12時間から72時間反応させる。反応後、生成する4級アンモニウム塩をアセトンにて再結晶を行い、NMRにて各々トリメチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド( $\text{N}_{102111}^+\text{Br}^-$ );ジメチルエチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド( $\text{N}_{102112}^+\text{Br}^-$ );及びトリエチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド( $\text{N}_{102222}^+\text{Br}^-$ )の生成を確認した。

[0037] ここで得られた臭化物を、アニオン交換樹脂にて水酸化物(各々 $\text{N}_{102111}^+\text{OH}^-$ ;  $\text{N}_{102112}^+\text{OH}^-$ ; 及び  $\text{N}_{102222}^+\text{OH}^-$ )に転換した。

(3)メチルメトキシエチルピペリジニウムブロマイド( $\text{C5:Pi1O2.1}^+\text{Br}^-$ );  
メチルメトキシエチルピロリジニウムブロマイド( $\text{C6:Py1O2.1}^+\text{Br}^-$ );  
エチルジメチルメトキシメチルアンモニウムブロマイド( $\text{C7:N1O2.112}^+\text{Br}^-$ );  
ブチルジエチルメチルアンモニウムブロマイド( $\text{C8: N1224}^+\text{Br}^-$ ); 及び  
メチルメトキシメチルピロリジニウムブロマイド( $\text{C9: Py1O1.1}^+\text{Br}^-$ )の合成。  
メチルブチルモルホリニウムブロマイド( $\text{C10:Mor14}^+\text{Br}^-$ );  
メチルメトキシエチルモルホリニウムブロマイド( $\text{C11:Mor1.1O2}^+\text{Br}^-$ );

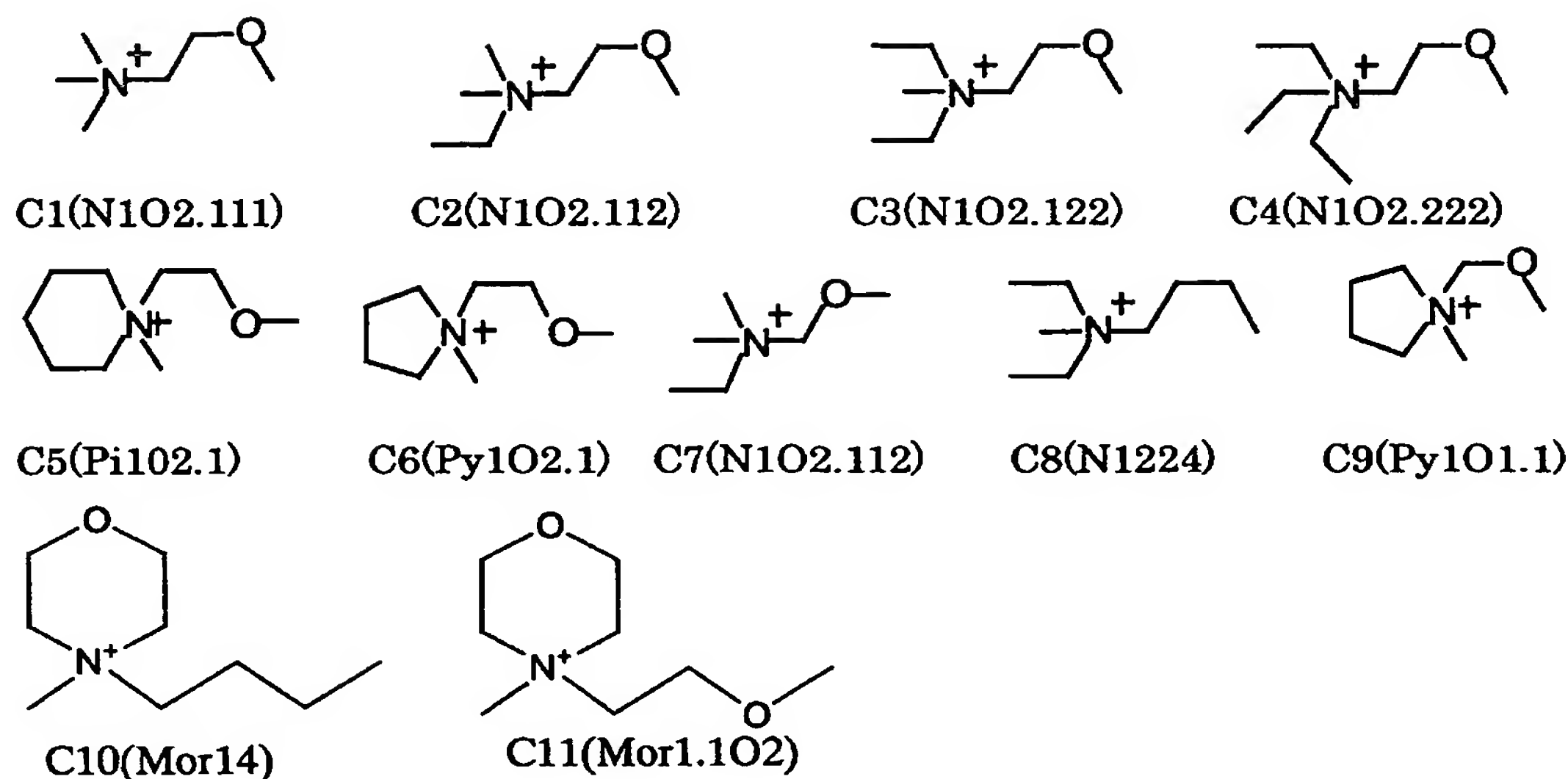
上記(2)において、アミン(トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン又はトリエチルアミン)に代えてN-メチルピロリジン、N-メチルピペリジンまたはN-メチルモルホリンを使用する以外は上記(2)と同様にして、 $\text{C5(Pi1O2.1}^+\text{Br}^-)$ 、 $\text{C6(Py1O2.1}^+\text{Br}^-)$ および  $\text{C11(Mor1.1O2}^+\text{Br}^-)$ を合成した。

[0038] また、上記(2)において、アミンとしてジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン、メチルピロリジンまたはN-メチルモルホリンを、臭素化物として $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ または  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Br}$ を各々使用する以外は上記(2)と同様にして、 $\text{C7(N1O2.112}^+\text{Br}^-)$ 、 $\text{C8( N1224}^+\text{Br}^-)$ 、 $\text{C9( Py1O1.1}^+\text{Br}^-)$ および  $\text{C10(Mor14}^+\text{Br}^-)$ を合成した。

[0039] ここで得られた臭化物を、アニオン交換樹脂にて水酸化物(各々  $\text{C5:Pi1O2.1}^+\text{OH}^-$ ;  $\text{C6:Py1O2.1}^+\text{OH}^-$ ;  $\text{C7:N1O2.112}^+\text{OH}^-$ ;  $\text{C8:N1224}^+\text{OH}^-$ ;  $\text{C9:Py1O1.1}^+\text{OH}^-$ ;  $\text{C10:Mor14}^+\text{OH}^-$ ;  $\text{C11:Mor1.1O2}^+\text{OH}^-$ )に転換した。

[0040] 上記で得られたアンモニウム( $\text{C1} \sim \text{C11}$ )の構造式を以下に示す。

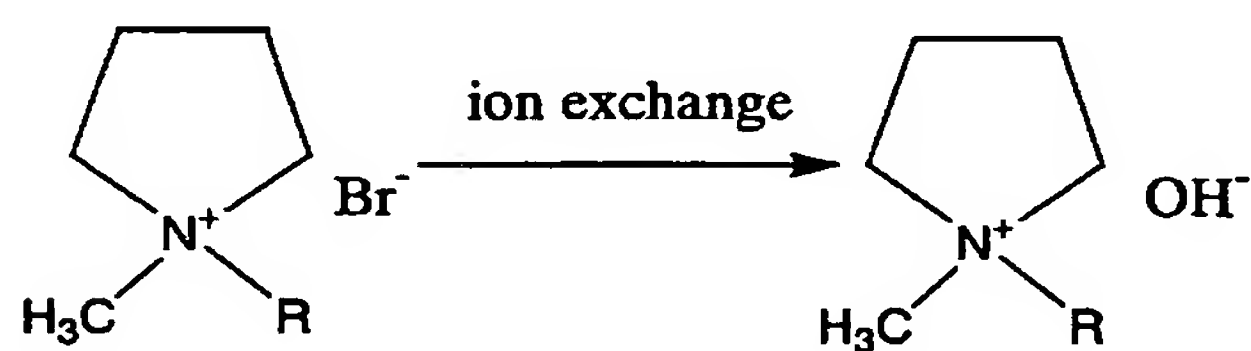
[0041] [化1]



[0042] (4)ピロリジン系の第四級アンモニウム塩の合成

上記(2)において、アミン(トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン又はトリエチルアミン)に代えてN-メチルピロリジンを使用し、臭素化物として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p\text{Br}$  ( $p$ は0~6の整数)、または、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ または $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ を各々使用して以下のカチオンを合成し、得られた臭化物を、アニオン交換樹脂にて水酸化物に転換した。得られたカチオンとその略号を以下に示す。

[0043] [表2]



R	Cation	R	Cation
$\text{CH}_3$	PY <sub>11</sub>	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	PY <sub>16</sub>
$\text{C}_2\text{H}_5$	PY <sub>12</sub>	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	PY <sub>17</sub>
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	PY <sub>13</sub>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2$	PY <sub>1.2O2</sub>
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	PY <sub>14</sub>	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	PY <sub>1.1O2O2</sub>
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	PY <sub>15</sub>		

[0044] (5) 公知のアンモニウム化合物

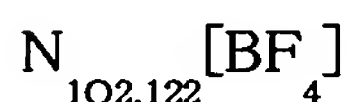
上記の他に、メチルトリエチルアンモニウム水酸化物( $N_{1222} \cdot OH^-$ )、テトラエチルアンモニウム水酸化物( $N_{2222} \cdot OH^-$ )を公知の方法により調製した。

#### 実施例1: イオン性液体の製造

参考例1で得られたいずれかのアニオン( $H_{solv} [CF_3 BF_3]_{solv}$ 、 $H_{solv} [n-C_2 F_5 BF_3]_{solv}$ 、 $H_{solv} [n-C_3 F_7 BF_3]_{solv}$  または  $H_{solv} [n-C_4 F_9 BF_3]_{solv}$ )の水溶液(50mmol)を使用の前に濾過し、参考例2で得られたアンモニウムカチオンの水酸化物のいずれか(等モル量)で中和した。減圧下30〜40℃で約20mlにまで濃縮し、下層のイオン性液体を分離し、脱イオン水(10ml)及びトルエン(20ml×2)で洗浄した。得られた下層のイオン性液体を60℃で12時間真空下(0.03mmHg)で乾燥し、目的とするイオン性液体を得ることができる。

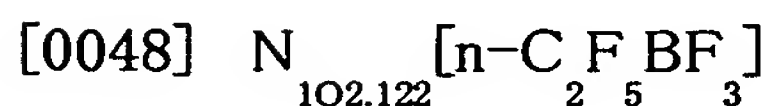
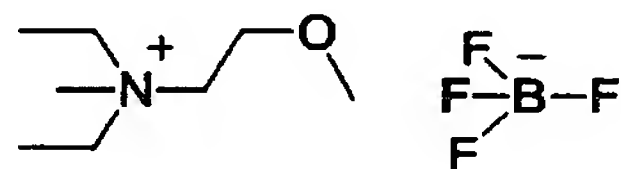
[0045] 以下の表3〜表5に、各アニオンとカチオンの組合せ及びその物性値を示す。

[0046] また、得られたイオン性液体の一部について、NMR( $^1H$ 、 $^{11}B$ 、 $^{19}F$ )、元素分析等のデータを合わせて示す。



$^1H$  NMR(399.65 MHz/ acetone- $d_6$ , d ppm relative to internal TMS): 1.39 (t,  $J=7.2Hz$ ,  $NCH_2CH_3$ ), 3.18 (s,  $NCH_3$ ), 3.38 (s,  $OCH_3$ ), 3.58 (q,  $J=7.3Hz$ ,  $NCH_2CH_3$ ), 3.67 (t,  $J=4.8Hz$ ,  $OCH_2CH_2N$ ), 3.88 (s,  $OCH_2CH_2N$ ). Anal. Calc. for  $C_8H_{20}BF_4NO$ : C, 41.2; H, 8.7; N, 6.0. Found: C, 41.3; H, 8.5; N, 5.9%.

[0047] [化2]



$^1H$  NMR (399.65 MHz/ acetone- $d_6$ , d ppm relative to internal TMS): 1.41 (t,  $J=7.2Hz$ ,  $NCH_2CH_3$ ), 3.19 (s,  $NCH_3$ ), 3.39 (s,  $OCH_3$ ), 3.59 (q,  $J=7.2Hz$ ,  $NCH_2CH_3$ ), 3.67 (t,  $J=4.8Hz$ ,  $OCH_2CH_2N$ ), 3.91 (s,  $OCH_2CH_2N$ ).

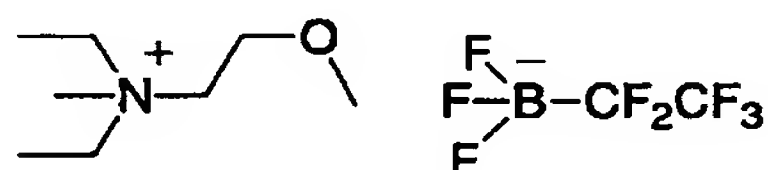
$^{19}F$  NMR (376.05 MHz/acetone- $d_6$ , d ppm relative to external  $CCl_3F$ ): -83.0 (s,  $CF_3$ ), 135.8 (q,  $^2J_{BF}=20.3Hz$ ,  $CF_2$ ), -152.8 (q,  $^1J_{BF}=40.7Hz$ ,  $BF_3$ ).

$^{11}B$  NMR (128.15 MHz/acetone- $d_6$ , d ppm relative to external  $BF_3 \cdot Et_2O$ ): 0.149 (qt,

$^1J_{BF} = 40.8\text{Hz}$ ,  $^2J_{BF} = 19.1\text{Hz}$ ).

Anal. Calc. for  $C_{10}H_{20}BF_8NO$ : C, 36.1; H, 6.1; N, 4.2. Found: C, 36.4; H, 4.2; N, 6.0; O, 4.5 %.

[0049] [化3]



[0050]  $N_{102.122}[n-C_3F_7BF_3]$

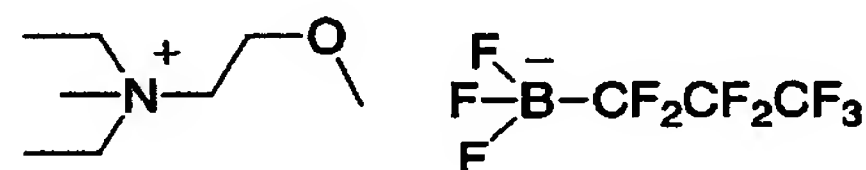
$^1H$  NMR (399.65 MHz/ acetone- $d_6$ , d ppm relative to internal TMS): 1.41 (t,  $J=7.3\text{Hz}$ ,  $NCH_2CH_3$ ), 3.20 (s,  $NCH_3$ ), 3.38 (s,  $OCH_3$ ), 3.59 (q,  $J=7.2\text{Hz}$ ,  $NCH_2CH_3$ ), 3.67 (t,  $J=4.8\text{Hz}$ ,  $OCH_2CH_2N$ ), 3.91 (s,  $OCH_2CH_2N$ ).

$^{19}F$  NMR (376.05 MHz/acetone- $d_6$ , d ppm relative to external  $CCl_3F$ ): -80.3 (s,  $CF_3$ ), -127.5 (s,  $CF_3CF_2$ ), 133.7 (s,  $CF_2B$ ), -152.3 (q,  $^1J_{BF} = 38.7\text{Hz}$ ,  $BF_3$ ).

$^{11}B$  NMR (128.15 MHz/acetone- $d_6$ , d ppm relative to external  $BF_3 \cdot Et_2O$ ): 0.246 (qt,  $^1J_{BF} = 40.6\text{Hz}$ ,  $^2J_{BF} = 19.0\text{Hz}$ ).

Anal. Calc. for  $C_{11}H_{20}BF_{10}NO$ : C, 34.5; H, 5.3; N, 3.7. Found: C, 34.7; H, 5.2; N, 3.7 %.

[0051] [化4]



[0052]  $N_{102.122}[n-C_4F_9BF_3]$

$^1H$  NMR (399.65 MHz/ acetone- $d_6$ , d ppm relative to internal TMS): 1.41 (m,  $NCH_2CH_3$ ), 3.21 (m,  $NCH_3$ ), 3.38 (m,  $OCH_3$ ), 3.60 (q,  $J=7.2\text{Hz}$ ,  $NCH_2CH_3$ ), 3.67 (t,  $J=4.8\text{Hz}$ ,  $OCH_2CH_2N$ ), 3.91 (s,  $OCH_2CH_2N$ ).

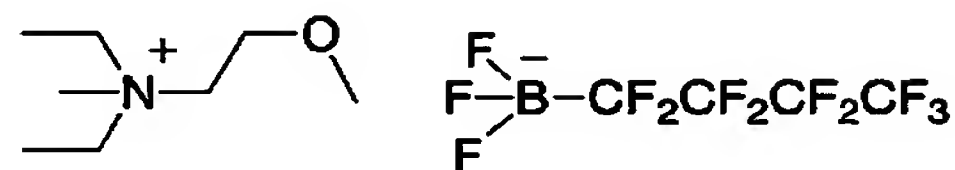
$^{19}F$  NMR (376.05 MHz/acetone- $d_6$ , d ppm relative to external  $CCl_3F$ ): -80.9 (s,  $CF_3$ ), -123.8 (s,  $CF_3CF_2$ ), 125.8 (s,  $CF_3CF_2CF_2$ ), 133.1 (s,  $CF_2B$ ), -152.3 (q,  $^1J_{BF} = 38.7\text{Hz}$ ,  $BF_3$ ).

$^{11}B$  NMR (128.15 MHz/acetone- $d_6$ , d ppm relative to external  $BF_3 \cdot Et_2O$ ): 0.233 (qt,  $^1J_{BF} = 40.3\text{Hz}$ ,  $^2J_{BF} = 19.0\text{Hz}$ ).



Anal. Calc. for  $C_{12}H_{20}BF_{12}NO$ : C, 33.3; H, 4.7; N, 3.2. Found: C, 33.6; H, 4.6; N, 3.4 %.

[0053] [化5]



[0054]  $N_{102.111}[C_2F_5BF_3]$

元素分析Calc. (Found): C, 31.5 (31.2); H, 5.3 (5.2); N, 4.6 (4.6) %.

$^1H$  NMR: 3.37 (s,  $3 \times 3H$ ), 3.40 (s, 3H), 3.76 (s, 2H), 3.94 (s, 2H).

$^{19}F$  NMR: -83.0 (s,  $CF_3$ ), -135.8 (q,  $^2J_{BF} = 19.3Hz$ ,  $CF_2$ ), -153.0 (q,  $^1J_{BF} = 39.6Hz$ ,

$BF_3$ ).  $N_{102.112}[C_2F_5BF_3]$

元素分析Calc. (Found): C, 33.9 (33.7); H, 5.7 (5.6); N, 4.4 (4.3) %.

$^1H$  NMR: 1.45 (t,  $J=7.2Hz$ , 3H), 3.28 (s,  $2 \times 3H$ ), 3.39 (s, 3H), 3.64 (q,  $J=7.2Hz$ , 2H), 3.71 (t,  $J=4.8Hz$ , 2H), 3.92 (s, 2H).

$^{19}F$  NMR: -83.0 (s,  $CF_3$ ), -135.8 (q,  $^2J_{BF} = 19.3Hz$ ,  $CF_2$ ), -152.7 (q,  $^1J_{BF} = 40.7Hz$ ,

$BF_3$ ).  $N_{102.122}[C_2F_5BF_3]$

元素分析Calc. (Found): C, 36.1 (35.8); H, 6.1 (5.9); N, 4.2 (4.1) %.

$^1H$  NMR: 1.41 (t,  $J=7.2Hz$ ,  $2 \times 3H$ ), 3.19 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.59 (q,  $J=7.2Hz$ ,  $2 \times 2H$ ), 3.67 (t,  $J=4.8Hz$ , 2H), 3.91 (s, 2H).

$^{19}F$  NMR: -83.0 (s,  $CF_3$ ), -135.8 (q,  $^2J_{BF} = 20.3Hz$ ,  $CF_2$ ), -152.8 (q,  $^1J_{BF} = 40.7Hz$ ,

$BF_3$ ).  $N_{102.222}[C_2F_5BF_3]$

元素分析Calc. (Found): C, 38.1 (38.1); H, 6.4 (6.4); N, 4.0 (4.0) %.

$^1H$  NMR: 1.37 (t,  $J=7.2Hz$ ,  $3 \times 3H$ ), 3.38 (s, 3H), 3.56 (q,  $J=7.2Hz$ ,  $3 \times 2H$ ), 3.63 (t,  $J=4.8Hz$ , 2H), 3.87 (s, 2H).

$^{19}F$  NMR: -83.0 (s,  $CF_3$ ), -135.8 (q,  $^2J_{BF} = 19.4Hz$ ,  $CF_2$ ), -153.0 (q,  $^1J_{BF} = 39.7Hz$ ,  $BF_3$ ).

DMI[ $CF_3BF_3$ ].

元素分析Anal. Calc. (Found): C, 30.8 (30.5); H, 3.9 (4.0); N, 12.0 (11.9) %.

$^1H$  NMR: 4.02 (s,  $2 \times 3H$ ,  $NCH_3$ ), 7.66 (m, 2H,  $N-CH=CH-N$ ), 8.89 (s, 1H,

N-CH-N).

PMI[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>].

元素分析 Calc. (Found): C, 36.7 (36.5); H, 5.0 (5.1); N, 10.7 (10.8) %.

<sup>1</sup>H NMR: 0.96 (t, J=7.2Hz, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.98 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-), 4.06 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 4.32 (q, J=7.3Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>-), 7.71 and 7.75 (s, 2H, N-CH=CH-N), 8.99 (s, 1H, N-CH-N).

BMI[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>].

元素分析 Calc. (Found): C, 39.2 (38.9); H, 5.5 (5.8); N, 10.2 (10.2) %.

<sup>1</sup>H NMR: 0.95 (t, J=7.2Hz, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.93 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>-), 4.04 (s, NCH<sub>3</sub>), 4.35 (q, J=7.3Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>-), 7.68 and 7.74 (s, 2H, N-CH=CH-N), 8.95 (s, 1H, N-CH-N).

HMI[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>].

元素分析 Calc. (Found): C, 43.5 (43.2); H, 6.3 (6.0); N, 9.2 (9.3) %.

<sup>1</sup>H NMR: 0.87 (t, J=7.0Hz, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.34 (m, 3<sup>~</sup>2H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 1.95 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4.04 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.35 (t, J=7.2Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>-), 7.69 and 7.75 (s, 2H, N-CH=CH-N), 8.97 (s, 1H, N-CH-N).

表3-5中において、

d, 25°Cでの密度;

Tg: ガラス転移温度(昇温時);

Tc,: 結晶化温度(昇温時);

Tm, 融点(昇温時);

η, 25°Cでの粘度;

κ, 25°Cでの導電率を各々示す。

[0055] Nd, 検出されない

[0056] [表3]

アンモニウムカチオンからなるイオン性液体の物理化学的性質

塩	T <sub>g</sub> /°C	T <sub>c</sub> /°C	T <sub>m</sub> /°C	T <sub>d</sub> /°C	$\eta$ /mPas	$\kappa$ /mScm <sup>-1</sup>
N1O2.222[BF <sub>4</sub> ]	Nd	Nd	56	372	Solid	Solid
N1O2.122[BF <sub>4</sub> ]	-95	-51	8	372	426	1.3
N1O2.112[BF <sub>4</sub> ]	-97	-26	4	377	335	1.7
N1O2.111[BF <sub>4</sub> ]	Nd	Nd	54	376	Solid	Solid
N1224[BF <sub>4</sub> ]	Nd	Nd	165	392	Solid	Solid
N1O1.112[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	30	173	Solid	Solid
N1O2.122[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	-22	174	108	3.0
N1O2.222[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	10	210	151	2.0
N1O2.112[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	8	163	97	2.5
Py1O2.1[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	-15	232	87	4.3
Pi1O2.1[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	-16	234	203	1.8
N1224[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	-3	212	210	2.1

[0057] [表4]

塩	T <sub>g</sub> /°C	T <sub>c</sub> /°C	T <sub>m</sub> /°C	T <sub>d</sub> /°C	η /mPas	κ /mScm <sup>-1</sup>
N1O2.122[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	-113	Nd	Nd	322	68	3.2
N1O2.122[n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> ]	-112	Nd	Nd	275	88	1.9
N1O2.122[n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> BF <sub>3</sub> ]	-108	Nd	Nd	287	118	1.3
N1O2.111[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	30	326	Solid	Solid
N1O2.112[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	-117	-76	-33	307	58	3.8
N1O2.222[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	-98	-63	3	345	87	2.4
N1O1.112[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	11	287	44	5.4
Py1O1.1[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	26	299	37	6.8
Py1O2.1[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	-3	289	52	4.5
Pi1O2.1[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	-17	301	112	2.2
N1224[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	15	320	104	2.3
N1O2.112[n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> ]	-113	Nd	Nd	291	70	2.6
N1O2.222[n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	6	351	91	1.8
N1O2.111[n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	23	284	76	2.5
Py1O2.1[n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	5	283	62	3.3
Pi1O2.1[n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	21	297	187	0.93
N1O2.222[n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	11	305	135	1.1
N1O2.112[n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> BF <sub>3</sub> ]	-110	-56	-28	283	102	1.5
Py1O2.1[n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> BF <sub>3</sub> ]	-100	-63	-13	284	84	2.1
Pi1O2.1[n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> BF <sub>3</sub> ]	-91	-62	-7	298	131	1.5
Py11[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	>150	325	Solid	Solid
Py12[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	>150	307	Solid	Solid
Py13[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	63	312	Solid	Solid
Py14[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	22	311	71	3.5
Py15[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	36	307	Solid	Solid
Py16[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	58	307	Solid	Solid
Py17[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	52	311	Solid	Solid
Py1.1O1[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	26	299	37	6.8
Py1.1O2[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	-3	289	52	4.5
Py1.2O2[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	-108	Nd	-6	290	49	3.7
Py1.1O2O2[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	-98	Nd	Nd	297	54	3.0

モルホリニウムカチオンからなるイオン性液体

塩	T <sub>g</sub> /℃	T <sub>c</sub> /℃	T <sub>m</sub> /℃	T <sub>d</sub> /℃	η /mPas	κ /mS <sub>cm</sub> <sup>-1</sup>
Mor14[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	-73	Nd	Nd	181	1035	0.37
Mor14[C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	-72	Nd	Nd	303	466	0.51
Mor14[n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	69	317	Solid	Solid
Mor14[n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	77	300	Solid	Solid
Mor14[BF <sub>4</sub> ]	Nd	Nd	66	382	Solid	Solid
Mor1.1O2[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	-42	0	232	471	0.68
Mor1.1O2 [C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> ]	-78	Nd	Nd	306	260	0.85
Mor1.1O2 [n-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> ]	-75	Nd	Nd	302	377	0.51
Mor1.1O2[n-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> BF <sub>3</sub> ]	Nd	Nd	130	291	Solid	Solid
Mor1.1O2[BF <sub>4</sub> ]	-58	2.1	85	365	Solid	Solid

## [0059] 試験例1:物性値の測定

[C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>の塩についての直線掃引ボルタングラムの結果を図1に示す。

[0060] さらに、N<sub>102112</sub>[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>とEMI[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>の電気化学安定性を、アルゴンで満たしたグローブボックス(O<sub>2</sub>及び水< 5ppm)中、室温において、直線掃引ボルタンメトリー(linear sweep voltammetry) (作用電極:グラッシーカーボン、対極:白金、参照電極:ヨウ素レドックス含有EMI-TFSI に白金線を浸析させたもの。イオン性液体中のフェロセンの酸化還元電位を内標準に用いて換算してある。ALS, model 660電気化学アナライザーにて測定。)を行った結果を図2に示す。

[0061] 図2の結果から、N<sub>102112</sub>[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>はEMI[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>に比べて還元電位、酸化電位がそれぞれ負電位側、正電位側にシフトし、電気化学安定性が向上することが明らかとなった。

[0062] 以上の結果から、本発明のイオン性液体であるN<sub>102112</sub>[CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>]<sub>3</sub>は、高い電気伝導性と低融点特性を有し、電気化学デバイス及び有機反応の溶媒として優れた性質を有することが明らかになった。

## [0063] 比較例1〜4

特許文献3(特開2002-63947)に記載の明細書及び表1に記載される以下の4つの化合物を合成し、その融点を測定した。結果を以下に示す。

## [0064] [表6]

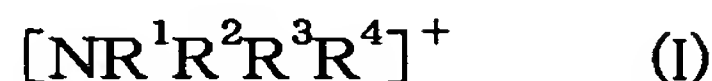


塩	融点
トリエチルメチルアンモニウム (TEMA)[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	181℃
テトラエチルアンモニウム[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	237℃ (分解)
N,N'-ジメチルピロリジニウム[CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub> ]	融点： 3 2 5℃ (分解)
N-メチル-N'-エチルピロリジニウム-CF <sub>3</sub> BF <sub>3</sub>	融点： 2 8 0℃ (分解)

[0065] 上記の結果を比較すると、イオン性液体は、アンモニウムカチオンの僅かな構造の相違でその融点は大きく異なることが明らかになった。

## 請求の範囲

- [1]  $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、nは1、2、3または4を示す) で表される少なくとも1種のアニオンと、一般式(I)



[式中、 $\text{R}^1\text{--R}^4$ は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、ポリエーテル基またはアルコキシアルキル基を示し、或いは、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成してもよい。

但し、 $\text{R}^1\text{--R}^4$ は、以下(i)～(iii)の条件を満たすものとする:

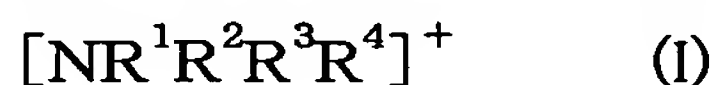
- (i)  $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成する場合、 $\text{R}^3$ 又は $\text{R}^4$ のいずれかはアルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である;
- (ii)  $\text{R}^1\text{--R}^2$ がピロリジン、ピペリジン環及びモルホリン環をいずれも形成しない場合、 $\text{R}^1\text{--R}^4$ の少なくとも1つはアルコキシ基、ポリエーテル基またはアルコキシアルキル基である;
- (iii)  $\text{R}^1\text{--R}^3$ が同一または異なってメチルもしくはエチルの場合、 $\text{R}^4$ は炭素数3～10の直鎖又は分枝を有するアルキル基である。]

で表される少なくとも1種の有機アンモニウムイオンからなるイオン性液体。

- [2] アニオンが $[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]^-$ 、 $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ および $[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]^-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のイオン性液体。
- [3]  $\text{R}^1\text{--R}^3$ が同一又は異なってアルキル基を示し、 $\text{R}^4$ がアルコキシアルキル基を示す、請求項1に記載のイオン性液体。
- [4]  $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成し、 $\text{R}^3$ 又は $\text{R}^4$ がメチル又はエチルであり、 $\text{R}^4$ はアルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である、請求項1に記載のイオン性液体。
- [5]  $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成し、 $\text{R}^3$ がメチルであり、 $\text{R}^4$ がアルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である、請求項1に記載のイオン性液体。
- [6]  $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン環を形成し、 $\text{R}^3$ がメチルであり、 $\text{R}^4$ が

アルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である、請求項1に記載のイオン性液体。

- [7] 請求項1に記載のイオン性液体を含む電気二重層キャパシタ。
- [8] 請求項1に記載のイオン性液体を含む、リチウム電池。
- [9]  $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$  (式中、nは1、2、3または4を示す) で表される少なくとも1種のアニオンをアニオン成分として含む化合物と下記式(I)



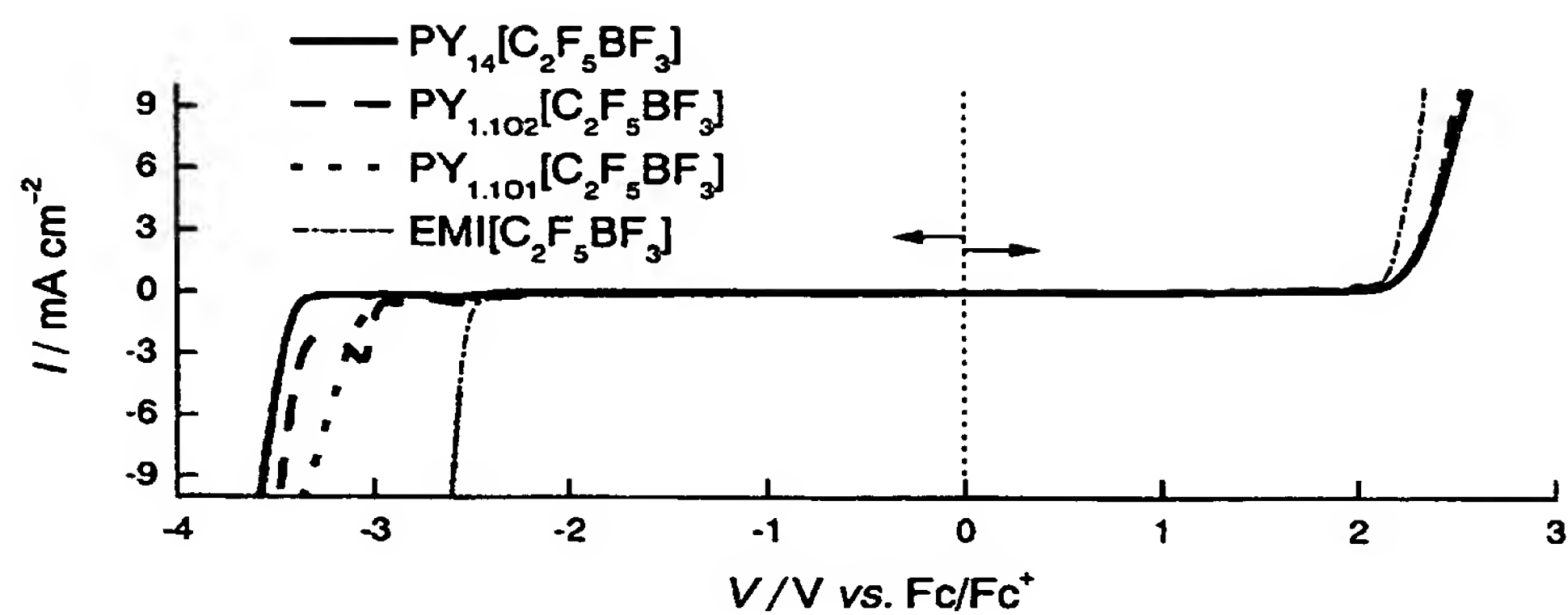
[式中、 $\text{R}^1\text{--}\text{R}^4$ は、同一又は異なって、アルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、ポリエーテル基またはアルコキシアルキル基を示し、或いは、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成してもよい。

但し、 $\text{R}^1\text{--}\text{R}^4$ は、以下(i)～(iii)の条件を満たすものとする:

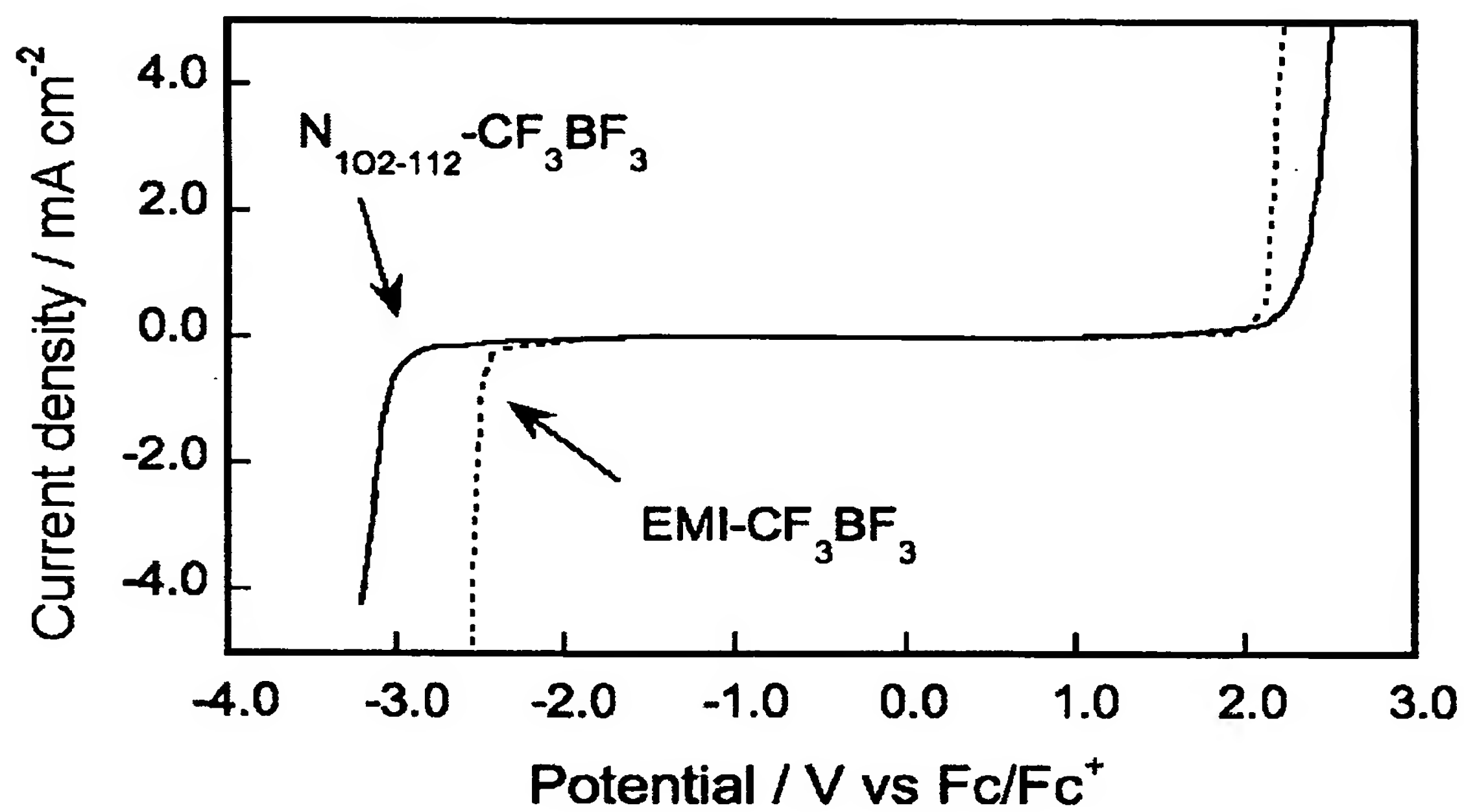
- (i)  $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン環を形成する場合、 $\text{R}^3$ 又は $\text{R}^4$ のいずれかはアルコキシアルキル基であるか、もしくは炭素数3以上のアルキル基である;
- (ii)  $\text{R}^1\text{--}\text{R}^2$ がピロリジン、ピペリジン環及びモルホリン環をいずれも形成しない場合、 $\text{R}^1\text{--}\text{R}^4$ の少なくとも1つはアルコキシ基、ポリエーテル基またはアルコキシアルキル基である;
- (iii)  $\text{R}^1\text{--}\text{R}^3$ が同一または異なってメチルもしくはエチルの場合、 $\text{R}^4$ は炭素数3～10の直鎖又は分枝を有するアルキル基である。]

で表される少なくとも1種の有機アンモニウムイオンをカチオン成分として含む化合物を混合することを特徴とするイオン性液体の製造法。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019323

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07F5/02, C07C211/63, C07D295/02, 295/08, H01G9/038,  
H01M6/16, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07F5/02, C07C211/63, C07D295/02, 295/08, H01G9/038,  
H01M6/16, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	ZHOU, Zhi-Bin et al., A new class of hydrophobic ionic liquids: Trialkyl-(2-methoxyethyl) ammonium perfluoroethyltrifluoroborate, Chemistry Letters, 2004, Vol.33, No.7, pages 886 to 887	1-9
P, A	JP 2004-175667 A (Tokuyama Corp.), 24 June, 2004 (24.06.04), (Family: none)	1-9
A	JP 2002-100403 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 April, 2002 (05.04.02), & WO 2002/007248 A1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 February, 2005 (14.02.05)

Date of mailing of the international search report  
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07F5/02, C07C211/63, C07D295/02, 295/08, H01G9/038, H01M6/16, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07F5/02, C07C211/63, C07D295/02, 295/08, H01G9/038, H01M6/16, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	ZHOU, Zhi-Bin et al., A new class of hydrophobic ionic liquids: Trialkyl- (2-methoxyethyl) ammonium perfluoroethyltrifluoroborate, Chemistry Letters, 2004, Vol. 33 No. 7, p. 886-887	1-9
P A	JP 2004-175667 A (株式会社トクヤマ) 2004. 06. 24 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-100403 A (松下電器産業株式会社) 2002. 04. 05 & WO 2002/007248 A1	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 02. 2005

国際調査報告の発送日

01. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443